

Rec'd PCT/PTO 16 DEC 2004

PCT/JP03/07686

10/517866

04.07.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 22 AUG 2003

WIPO PCT

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月11日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-326852  
[ST. 10/C]: [JP2002-326852]

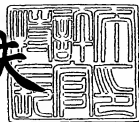
出 願 人  
Applicant(s): 日立金属株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KU02104

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 35/04  
C04B 38/00

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 1 番地 日立金属株式会社素材  
研究所内

【氏名】 諏訪部 博久

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県京都郡苅田町長浜町 3 5 番地 日立金属株式会社  
九州工場内

【氏名】 大坪 靖彦

【特許出願人】

【識別番号】 000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】 本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010375

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 セラミックハニカム構造体  
【特許請求の範囲】

【請求項1】 隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部又は外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【請求項2】 隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【請求項3】 前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部であることを特徴とする請求項1又は2に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項4】 前記外表面に開口した空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍以上であることを特徴とする請求項3に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項5】 前記外壁部と凹溝の間の応力開放部が外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙であることを特徴とする請求項1又は2に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項6】 前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙を有する凹溝の個数割合が全凹溝のうちの5%以上であることを特徴とする請求項5に記載のセラミックハニカム構造体。

【請求項7】 前記隔壁を構成する材料の気孔率が50～80%、平均細孔径が10～50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はセラミックハニカム構造体、特にディーゼルエンジンの排ガス浄化用触媒担体や微粒子捕集フィルタに用いられる大型セラミックハニカム構造体や自動車排ガス浄化用触媒担体に用いられる薄壁セラミックハニカム構造体に関するものである。

【0002】

## 【従来技術】

地域環境や地球環境の保全面から、自動車などのエンジンの排気ガスに含まれる有害物質を削減するため、セラミックハニカム構造体を使用した排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルタが使用されている。

図1はハニカム構造体の斜視図である。図1に示すように、通常、ハニカム構造体1は、外周壁3と、この外周壁3の内周側に各々直交する隔壁により形成された多数のセルを有する。そして、ハニカム構造体1は、金属製収納容器（図示せず）内で動かないように、収納容器内周面とハニカム構造体の外周壁外周面との間に配置された把持部材により強固に把持されて収納されている。

【0003】

ハニカム構造体1は、従来、以下の工程で製造されている。

コーゼライト生成原料粉末と、成形助剤、造孔剤と水を、混合、混練して得たセラミック坯土を特殊金型を通じて押出成形することにより、外周壁3や隔壁4が形成されたハニカム構造を有する成形体を得る。次に、乾燥炉内で、成形体中の水分などを蒸発乾燥させ、更に焼成炉内で、成形体中のバインダ等の成形助剤等を除去した後、所定温度下で焼成して、所定の形状と強度を持ち、外周壁3や隔壁4に微細な細孔を持つハニカム構造体1を得ていた。

【0004】

ディーゼルエンジン用の、例えば、外径が150mm以上で長さが150mm以上の大型セラミックハニカム構造体や、隔壁4の厚さが0.2mm以下と薄いハニカム構造体1を製造する場合、押出成形時に、成形体の自重が大きすぎたり

、成形体自身の強度が不十分であったりすることから、自重を支えきれず、外周壁 3 の周縁部の隔壁 4 が潰れたり変形し、焼成後に所定の強度が得られないという問題があった。

#### 【0005】

この問題を解決するため、特許文献 1 には、コーゼライト化原料に成形助剤及び／又は造孔材を加えて調合し、混合混練し押出成形可能に可塑性し、このセラミック杯土を押出成形、乾燥、焼成してハニカム構造を有する焼成体とした後、このハニカム構造を有する焼成体の外周壁 3 とその周縁部を研削加工によって所定寸法より小さくする除去加工を行い、除去加工した周縁にコーティング材を塗布、乾燥、硬化させて外壁部を形成し、ハニカム構造の隔壁と外壁部を一体化させる方法が開示されている。この方法によれば、ハニカム構造を有する焼成体の外周壁 3 とその周縁部を研削加工で除去しているので、外周壁の周縁部の変形したセルを除くことができるため、ハニカム構造体の機械的強度を高くでき、としている。またハニカム構造を有する焼成体全体の真円度が低い場合にも、研削加工により真円度を高めた後に外壁部を形成することにより、寸法精度が向上される、としている。そして、この従来の方法において使用される外壁部を形成するためのコーティング材として、セラミックファイバーと無機バインダーとを使用すると、外壁部の強度を高くすることができ、更にコーティング材にハニカム構造体本体と同種の、例えば、コーゼライト粉末を添加するとハニカム構造を有する焼成体との熱膨張係数差を少なくすることができるので好ましいとしている。

#### 【0006】

更に、上記のような構成のハニカム構造体における、外壁部のハニカム構造体本体からの耐剥離性を改善して、耐熱性、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体を得るため、特許文献 2 には、外壁部（外殻層）がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナにて形成された非晶質酸化物マトリックスとから構成してなることを特徴とするセラミックハニカム構造体が開示されている。この従来のセラミックハニカム構造体の構成を図 2 及び図 3 を用いて以下説明する。特許文献 2 に

記載の技術によれば、隔壁 4 で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、最外周に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝 12 を形成しているセラミックハニカム本体 14 の、軸方向に伸びる凹溝 12 をコート材にて充填して外壁部（外殻層）16 を設けていることから、ハニカム本体 14 に有効な補強をしつつ、使用中に外殻層であるコート層の剥離によるハニカム構造体の強度低下を防止し、且つハニカム構造体の補強の際に惹起されるハニカム構造体の熱衝撃強度の低下を効果的に抑制せしめることができるとしている。そして、この技術で使用するコート材は、コージュライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナからなるコロイド酸化物とを主成分として含み、且つコロイド状酸化物を、前記コージュライト粒子及び／又はセラミックファイバーの 100 重量部に対して、固形分換算で 3～35 重量部の割合で配合せしめており、この範囲で、骨材たる、コージュライト粒子や、セラミックファイバーを充分に固着せしめ、外壁部（外殻層）16 の熱特性、更には、ハニカム構造体自体の熱特性の悪化が防げるとしている。

#### 【0007】

##### 【特許文献 1】

特許第 2604876 号公報

##### 【特許文献 2】

特許第 2613729 号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記特許文献 1 及び 2 に記載の従来の技術を本発明者等で評価した結果、これらの技術手段は、外径が 150 mm 以上で長さが 150 mm 以上の比較的大型のセラミックハニカム構造体を押出成形する際に発生する、外周壁の周縁部の隔壁が潰れたり変形したりする問題は解消できるものの、以下のような問題点があった。

#### 【0009】

上記従来の特許文献 1 及び 2 に記載の技術に記載されている、外壁部を形成す

る材料は、ハニカム本体の隔壁を構成する材料との熱膨張係数差の小さいものを選択することが、ハニカム本体と外壁部との境界面に集中する熱応力を小さくすることができ、好ましいとされているが、両者の熱膨張係数を実質的に一致させることは困難であった

このようなセラミックハニカム構造体が排気ガスで急熱されると、セラミックハニカム構造体の中心部の温度が上昇するが、外壁部は把持部材、金属容器を介して外気温度に接しており外周壁部の温度は上昇しにくいと、中心部と外壁部の温度差により、外表面に引張応力が作用、クラックが発生し、強固に固着している外壁部と凹溝界面を貫通し、隣接したセルの隔壁へと連鎖的に進展するようになる。隔壁にクラックが進展すると、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通してしまうため、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、極めて重要な問題に発展することがあった。

#### 【0010】

従って本発明の目的は、上記問題に鑑みてなされたもので、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、熱衝撃が発生しても、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展しにくくした、耐熱衝撃性、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来の技術では達成できなかった、ハニカム本体に一般的に用いられているコーゼライト質セラミックス材料の熱膨張係数と外壁部を構成するコーゼライトを主体とする材料の熱膨張係数の差異、及びそれに伴い発生する熱衝撃クラックの隔壁への進展について検討した。本発明者等は押出成形法を用いて、特許文献1及び2を参考にしながら、従来のコーゼライト質セラミックハニカム構造体を製造してみた結果、以下のことが考察された。

コーゼライトの生原料を押出してハニカム構造体に成形すると、六角板状結

晶であるカオリンは押出成形用口金の幅の狭いスリットを通過する際に隔壁の面内に沿って配向する。その後の焼成過程において、カオリンの結晶に対して、直角方向に、六角柱状のコーゼライト結晶が生成されるため、コーゼライト結晶のc軸方向がハニカム構造の隔壁面に平行になるように形成される。コーゼライト結晶の熱膨張係数は異方性を有しており、a軸方向が $2.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、c軸方向が $-1.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であるため、生原料を押出成形、焼成したハニカム構造体の熱膨張係数は、隔壁の厚み方向ではa軸による高い熱膨張係数を示すが、隔壁と平行な方向ではc軸とa軸の合成された低い熱膨張を示し、ハニカム本体全体として低熱膨張係数を示すようになる。

このような、コーゼライト質セラミックスからなるハニカム本体の最外周に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝に、従来技術のコーゼライト骨材、セラミックファイバー、無機バインダー等からなるコート材をスラリー状にして塗布した後、乾燥或いは必要に応じて焼成を行うと、コート材を塗布した外壁部は、コーゼライト結晶の配向が得られないこと、及び熱膨張係数の異なるセラミックファイバーや無機バインダーを含有していることから、必然的にコーゼライト結晶が配向している隔壁よりその熱膨張係数が大きくなる。

このような熱膨張係数差を有する外壁部と凹溝が、図3に示すように凹溝の角隅部にまで外壁部を構成する部材が充填され、しかも外壁部を構成する部材中の無機バインダー等による接着力により、強固に固着、一体化せしめられていることから、両者の界面には接着に伴う残留応力が内在することになる。具体的には、外壁部の熱膨張係数が隔壁より大きいことから、外壁部には引張応力、凹溝を構成する隔壁には圧縮応力が残留する。この残留応力が内在するセラミックハニカム構造体を排気ガス浄化装置に装着し、高温の排気ガスに曝され、繰り返し熱衝撃を受けると、過大な熱応力が外壁部と凹溝の境界面に集中し、外壁部から隔壁へと連通するクラックが発生するようになることをつきとめた。

特に、このような凹溝と外壁部の固着力は、隔壁の気孔率が50%以上、平均細孔径が $10 \mu\text{m}$ 以上の場合、外周壁を形成するためのコート材を塗布する際に、凹溝を構成する隔壁の細孔の中にコート材が入り込みやすく、所謂アンカー効



果が大きくなり、隔壁と外壁部の固着力が大きくなることから、残留応力も大きくなり、外壁部に発生したクラックが隔壁にまで進展し易かった。

以上は、低熱膨張係数を有するコーゼライト質ハニカム本体を一例として説明したが、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素等のコーゼライト以外のセラミックスによりハニカム本体を形成した場合であっても、外壁部を形成するためのコート材中には、本体と外壁部を固着させるために、無機バインダー等の本体を構成するセラミックス材料以外のものを含有させる必要があり、本体と外壁部の熱膨張係数を一致させることは困難であり、熱衝撃によるクラックが外壁部から隔壁にまで進展する問題は同様に発生する。

本発明者等は、熱衝撃により外壁部表面に発生したクラックを隔壁にまで、進展させないような外周壁部の形態に注目して検討し、本発明に想到した。

#### 【0012】

即ち、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部又は外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とする。

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とする。

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部であることが好ましい。また、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外表面に開口した空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍以上であることが好ましい。

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部と凹溝の間の応力開

放部が前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙であることが好ましい。また、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙部を有する凹溝の個数割合が全凹溝のうちの5%以上であることが好ましい。

さらには、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁を構成する材料の気孔率が50~80%、平均細孔径が10~50 $\mu$ mであることが好ましい。

### 【0013】

#### 【作用】

以下、本発明の作用、効果について説明する。

本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部又は外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有する場合には、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、本発明のセラミックハニカム構造体が例えば排気ガスにより急熱された場合には、熱衝撃により外壁部に発生する応力を開放するための応力開放部が外壁部又は外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に形成されていると、この応力開放部が熱衝撃応力を開放し、クラックが隔壁に進展しにくくなるため、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通し、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことができるのである。

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に応力開放部を有することから、更にハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即

ち、応力開放部が外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に存在する場合には、熱衝撃応力を開放する効果がより大きくなり、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展するのを防止する効果がより大きくなる。このため、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通し、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことができるのである。

本発明のセラミックハニカム構造体は、前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部である場合には、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、本発明のセラミックハニカム構造体が例えば排気ガスにより急熱された場合には、予め外壁部の外表面に開口した空隙部が形成されていることから、当該空隙部の開口幅が拡大することによって、外壁部に作用する熱衝撃応力が開放されるため、熱衝撃によるクラックが、外壁部と隔壁との接合界面を超え、隔壁に進展することを防げるのである。

ここでいう空隙部とは外表面における開口幅が代表的には  $2\ \mu\text{m}$  以上で長さ  $100\ \mu\text{m}$  以上の細長い形状のものを指し、外壁部に形成された、セラミック骨材、無機バインダー等の間に存在する気孔とは区別されるものである。例えば、図 4 に模式図に示すように、空隙部 21 は、軸方向に延びる凹溝 12 に充填された外壁部 16 の外表面に形成されており、その深さ方向の先端は、外壁部内で閉じている場合や、凹溝 12 まで到達している場合等がある。意図的に形成した、この空隙部を外表面側から観察した走査型電子顕微鏡写真を図 5 に示す。

また、空隙部は図 6 (a) (b) (c) に示すように、軸方向に存在する場合のみならず、図 6 (d) (e) に示すように円周方向等に存在しても良いし、図 6 (f) に示すように亀甲状に存在しても、前記述べたように熱衝撃による応力を開放する効果がある。

ここで、前記外表面に開口した空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の 1 倍以上であることが好ましいとしたのは、空隙部が多数存在すれば、熱衝撃応力を開放する観点からすれば、効果が大きいのであるが、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の 1 倍以上あれば、少なくともハニカム

構造体の外壁部に発生する熱衝撃応力の円周方向成分をセラミックハニカム構造体の全長に亘って開放できることから、熱衝撃性向上の効果が得られるためである。ここで、空隙部の長さの合計とは、ハニカム構造体 1 ケ中の外表面に開口した空隙部長さの合計のことであり、ハニカム構造体 1 ケ中に複数存在する場合はこれらの総和で表す。例えば、図 6 (a) は、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の 1 倍に相当し、図 6 (c) は、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の 1 倍より少し大きい場合に相当する。

尚、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の 3 倍以上であれば、よりその効果が大きくなる。

#### 【0014】

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、前記外壁部と凹溝の間の応力開放部が外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙である場合には、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、本発明のセラミックハニカム構造体は、図 3 に示すような空隙が無く凹溝の角隅部にまで外壁部を構成する部材が充填されている従来技術に比べて、図 7 及び図 8 に示すように外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙が形成されていることから、例えば排気ガスにより加熱された場合には、外壁部外表面に発生する熱衝撃応力により発生したクラックが外壁部と凹溝を構成する隔壁の間に形成された空隙で吸収され、結果として熱衝撃応力が開放することになるため、このクラックが外壁部と隔壁との接合界面を超え、隔壁に進展することを防げるのである。また、本発明のセラミックハニカム構造体は、外壁部と凹溝を構成する隔壁の間の接合面積が小さいことから、両者界面の熱膨張係数差により生じる残留応力が低減できるため、熱衝撃によるクラックが発生しにくいという効果も有している。

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝の個数割合が全凹溝のうちの 5 % 以上であることが好ましいのは、前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝が多数存在する場合には、熱衝撃応力を開放する観点からすれば、効果が大きいからである。前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝の個数割合が 95 % を超えると、凹溝を構成する隔壁と、外壁部を構成する部材間の接合面

積が減少し、アイソスタティック強度が低下すると共に、外壁部がセラミックハニカム本体から剥離し易くなるため好ましくない。外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝のより好ましい個数割合は全凹溝のうちの20~90%である。

ここで、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝とは、図7に断面模式図で示すように隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝の全領域が外周壁部材で充填されていない凹溝のことをいい、図8に示すように、凹溝を構成する隔壁の端部51、54と凹溝を構成する隔壁の交点52、53で形成される凹溝長さ51-52-53-54のうち、外壁部を構成する部材材と接触している部分の長さ即ち、接触部長さ54-55、56-57、58-54の合計長さの割合が95%以下の凹溝のことをいう。ここで、外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙について凹溝の一断面を用いて説明したが、この空隙は、ハニカム構造体の軸方向に連続的に形成されていると、ハニカム構造体全体に発生する熱衝撃応力を解法する意味で好ましい。但し、この空隙の形態は例えば図8に示す形態が、軸方向全長に亘って全て同一である必要はなく、凹溝長さに対する外壁部を構成する部材と隔壁の接触長さの割合が異なっても、熱応力を開放する効果は有している。

#### 【0015】

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁を構成する材料の気孔率が50~80%、平均細孔径が10~50 $\mu$ mであることが好ましいのは、以下の理由による。本発明の外部に開口して軸方向に伸びる凹溝を形成しているハニカム本体の凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を形成し、凹溝を構成する隔壁と外壁部を一体化させたハニカム構造体において、気孔率が50%以上の場合は、外壁部を構成する材料が隔壁中の気孔に入り込みやすく、所謂アンカー効果が大きくなり、外壁部と凹溝が一体化され、ハニカム構造体の機械的強度を大きくできることから好ましいが、気孔率が80%を越える場合は、ハニカム構造体の隔壁自体の強度が低下し、ハニカム構造体の機械的強度が低下するから好ま

しくない。ここで言う、機械的強度は例えばアイソスタティック強度で代表され、ハニカム構造体のアイソスタティック強度が低下すると、触媒担体や微粒子捕集フィルタとして使用された際に、エンジンからの振動や、路面振動等の機械的応力により破損し、排気ガス浄化性能が低下する場合があるので好ましくない。また、同様に、平均細孔径が $10\mu\text{m}$ 以上の場合、外壁部を構成する材料が隔壁中の気孔に入り込みやすく、所謂アンカー効果が大きくなり、外壁部と凹溝が一体化され、ハニカム構造体の機械的強度を大きくできることから好ましいが、平均細孔径が $50\mu\text{m}$ を越える場合は、ハニカム構造体の隔壁自体の強度が低下し、ハニカム構造体の機械的強度が低下するから好ましくない。また、気孔率を $50\%$ 以上、平均細孔径を $10\mu\text{m}$ 以上とした場合、上記のように外壁部と凹溝が強固に固着されることから、特許文献1や特許文献2の従来技術のセラミックハニカム構造体の場合は、耐熱衝撃性が低下するのであるが、本発明のセラミックハニカム構造体の場合は、外壁部又は外壁部と凹溝の間に応力開放部を有しているので、耐熱衝撃性の低下を小さくすることができる。尚、ハニカム構造体の隔壁の機械的強度低下を防ぐためには、上記のように気孔率及び平均細孔径の範囲を調整すると共に、隔壁中の細孔の形状を略球状にすることにより、粗大な細孔への応力集中を低減できることから好ましい。

#### 【0016】

本発明のセラミックハニカム構造体を構成するセラミック材料としては、本発明が主に、自動車エンジンの排気ガス浄化用触媒の担体として或いはディーゼルエンジンの排気ガス中の微粒子を除去するためのフィルタとして使用されるため、耐熱性に優れた材料を使用することが好ましく、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素及びLASからなる群から選ばれた少なくとも1種を主結晶とするセラミック材料を用いることが好ましい。中でも、コーゼライトを主結晶とするセラミックハニカム構造体は、安価で耐熱性、耐化学性に優れ、また低熱膨張であることから最も好ましい。

本発明のセラミックハニカム構造体において、外壁部を構成する部材としては、本発明が凹溝を構成する隔壁と、該凹溝に充填された外壁部の熱膨張係数差があったとしても耐熱衝撃性を改善せしめていることから、必ずしも熱膨張係数を

一致させる必要はなく、凹溝を構成する隔壁の熱膨張係数に対して外壁部を構成する部材の熱膨張係数が大きくても、小さくても良く、例えばコーゼライト、シリカ、アルミナ、ムライト、炭化珪素、窒化珪素等から選ばれる耐熱性セラミックス骨材粒子に無機バインダー、必要に応じてセラミックファイバー、セメント等を添加したものを適宜選択すれば良い。

#### 【0017】

本発明のセラミックハニカム構造体の隔壁厚は0.1～0.5mmが好ましく、隔壁のピッチは1.3mm以上が好ましい。隔壁厚が0.1mm未満の場合は、特に外径が150mmを越えるようなハニカム構造体を製造する際に隔壁の強度が低下し、好ましくない。一方、隔壁厚が0.5mmを超える場合は、ハニカム構造体の排気ガスに対する隔壁の通気抵抗が大きくなり、圧力損失が大きくなるからである。より好ましい隔壁厚さは、0.2～0.4mmである。また、隔壁のピッチが1.3mm未満の場合は、ハニカム構造体のセルの開口面積が小さくなることから、ハニカム構造体の入口の圧力損失が大きくなるためである。ハニカム構造体の圧力損失が大きくなると、エンジンの出力低下につながるから好ましくない。

本発明のセラミックハニカム構造体は、外径150mm以上、全長150mm以上の所謂大型ハニカム構造体であることが好ましい。大型ハニカム構造体の場合、熱衝撃が作用した際に、ハニカム構造体の中心と表面の温度差が大きくなるため、クラックが隔壁に進展しやすくなるため、本発明の応力開放部により耐熱衝撃性を改善する効果が有効に現れるからである。

#### 【0018】

本発明の外表面に開口した空隙部を有するセラミックハニカム構造体を製造するには、例えばセラミックハニカム構造の焼成体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝にセラミック骨材及び無機バインダからなるコート材を塗布、充填させ、例えば70℃以上に加熱させられた乾燥炉に、投入してコート材中に含まれる水分を急速乾燥することにより、コート材表面に開口した空隙部を形成させることができる。この空

隙部が発生するのは急速乾燥によりコーティングされたコート材の表面と内部の水分量に差が生じ、表面と内部の乾燥収縮量の差が発生するからである。このコート材としては、コージュライト、シリカ、アルミナ、ムライト、炭化珪素、窒化珪素等から選ばれる耐熱性セラミックス骨材粒子にセラミックファイバー、セメント、無機バインダー、水等を単独で或いは混合して用いることができ、更に必要に応じて有機バインダー等を混合することもできるが、これらに限定されるものではない。このとき、コート材中の骨材、無機バインダーや有機バインダーの種類や添加量、水分量、或いは乾燥炉の温度を調整することにより、外表面に開口した空隙部の発生割合、空隙部の開口幅、空隙部の形態を変化させることができるが、無機バインダの添加量や水分量を増加させると空隙部は発生し易くなる。なお、コート材の乾燥が終了した後は、必要に応じてコート材の焼成を行っても良い。

#### 【0019】

また、本発明の外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有するセラミックハニカム構造体を製造するには、セラミックハニカム構造の焼成体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝に粘度を20000cP以上に調整したコート材を塗布、充填させた後、乾燥させる。従来の特許文献1の方法のように、10000cP～20000cPの粘度を有するコート材を塗布した場合には、図3に示すように凹溝12の角隅部にまでコート材が充填され易いのであるが、コート材の粘度を20000cP以上の高粘度とすることにより、図7及び図8に示すように凹溝の角隅部までコート材が充填されないため、外壁部を構成する部材と凹溝との間に空隙を有するセラミックハニカム構造体を得られる。尚、コート材の粘度を20000cP以上の高粘度にするには、骨材、無機バインダーや有機バインダーの種類や添加量、水分量等を調整することにより可能となる。また、コート材の乾燥が終了した後は、必要に応じてコート材の焼成を行っても良い。

#### 【0020】

尚、本発明のセラミックハニカム構造体を製造する際の、コート材の塗布につ



いては、前記のようにセラミックハニカム構造の焼成体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、最外周に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝にコート材を充填しても良いし、セラミックハニカム構造の乾燥体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、焼成を行った上で、外部に開口して軸方向に延びる凹溝にコート材を充填しても良いし、セラミックハニカム構造の乾燥体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、外部に開口して軸方向に延びる凹溝にコート材を充填して、焼成を行っても良い。

### 【0021】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき説明する。

#### (実施例1)

カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 $\text{SiO}_2$ :48~52%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :33~37%、 $\text{MgO}$ :12~15%を含むようなコーゼライト生成原料粉末とし、これにメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のバインダー、潤滑剤、造孔材としてグラファイトを添加し、乾式で十分混合した後、規定量の水を添加、十分な混練を行って可塑化したセラミック杯土を作成した。

### 【0022】

次いで、坯土を公知の押出成形用口金を通過させることにより、外周壁3と隔壁4とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体とした後、乾燥、焼成操作を加えることにより、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mm、外径寸法280mm、全長300mmの外周壁3と隔壁4とが一体に形成されたコーゼライト質セラミックハニカム焼成体を得た。隔壁の気孔率は65%、平均細孔径は20 $\mu\text{m}$ であった。

### 【0023】

得られたコーゼライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部を円筒研削盤を用いて加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、

全長300mmのセラミックハニカム本体を準備した。

【0024】

一方、コート材として、平均粒径10 $\mu$ mのコーゼライト粉末Aに対して、コロイダルシリカを固形分で10～15%、前記コーゼライト粉末とコロイダルシリカ100質量部に対して、メチルセルロースを1.2%の割合で調合し、水を加えて混練を行うことにより、粘度15000～19000cPのコート材を準備した。

【0025】

次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム本体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表1に示す各種乾燥温度に加熱した乾燥炉に投入し、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmの本発明例1～6のセラミックハニカム構造体を得た。

この本発明例1～6のセラミックハニカム構造体では、コート材の粘度を15000～19000cPに調整して塗布したことから、外壁部を構成する部材は凹溝の角隅部にまで充填されていた。また、コート材充填直後に、70℃～120℃の各温度に加熱した乾燥炉に、投入したため外壁部の外表面に開口した空隙部が発生していた。なお、外壁部外表面に開口した空隙部の観察は目視で行い、蛇行している空隙部については直線に近似して空隙部長さを計測し、セラミックハニカム構造体1ヶ中に存在していた複数の空隙部長さの合計を算出したうえで、(空隙部長さの合計) / (ハニカム構造体全長) を計算した。

【0026】

次に、作成した本発明例1～6セラミックハニカム構造体に対して、耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の試験を行った。耐熱衝撃温度の評価試験は、一定温度(室温+400℃)に加熱された電気炉中にセラミックハニカム構造体を挿入して30分間保持し、その後室温に急冷した後、セラミックハニカム構造体の軸方向両端面の目視観察を行い、隔壁に発生したクラックの有無を確認した。また、隔壁にクラックが発見されない場合は、電気炉の温度を25℃上昇させ

同様の試験を行い、クラックが発生するまで繰り返した。そしてクラックが発見されなかった最高温度差（加熱温度－室温）を耐熱衝撃温度とした。アイソスタティック強度試験は、社団法人自動車技術会発行の自動車規格（JASO）M505-87に基づき、セラミックハニカム構造体の軸方向両端面に厚さ20mmのアルミ板を当接して両端を密閉するとともに、外壁部表面を厚さ2mmのゴムで密着したものを、圧力容器に入れ、圧力容器内に水を導入して、外壁部表面から静水圧を加え、破壊したときの圧力を測定して、アイソスタティック強度とした。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

試験NO.	骨材	コート材			乾燥条件	外表面の空隙部		耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
		種類	無機バインダー 添加量 (質量部)	粘度 (cP)		形態(空隙部長さ合計)/ (図6)ハニカム構造体全長	温度		
本発明例1	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	70°C12時間	(c)	0.7	500	2.2
本発明例2	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	80°C12時間	(a)	1.8	550	2.1
本発明例3	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	100°C12時間	(b)	3.9	575	1.9
本発明例4	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	110°C12時間	(c)	4.2	575	2.0
本発明例5	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	120°C12時間	(d)	6.2	600	1.7
本発明例6	コーゼライトA	コロイダルシリカ	15	19000	120°C12時間	(f)	21.8	625	1.4

【0028】

本発明例1～6のセラミックハニカム構造体は、外壁部外表面に開口した空隙部を有していることから、この空隙部が熱衝撃による応力を開放することによって、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展することを防ぐため、耐熱衝撃温度は、550～625℃が得られた。一方、アイソスタティック強度は、軸方向に伸びた凹溝にコート材が充填されていることから実用上問題ない1MPa以上が得られた。また（空隙部長さの合計）／（ハニカム構造体全長）の値が大きい方が、耐熱衝撃温度の高くなることが確認され、空隙部長さの合計がセラミックハニカム構造体の全長の1倍以上あれば、耐熱衝撃温度を高める効果のあることも確認された。

【0029】

## (比較例)

実施例1と同様の方法により、コーゼライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部を円筒研削盤を用いて加工除去することにより、最外周に位置するセルが外部との間に隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に伸びる凹溝を有し、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mm、外径寸法265.7mm、全長300mmであるコーゼライト質セラミックハニカム本体を準備し、これを比較例1のセラミックハニカム構造体とした。一方、同様に外部に開口して軸方向に伸びる凹溝を有し、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mm、外径寸法265.7mm、全長300mmであるコーゼライト質セラミックハニカム本体を準備し、平均粒径10 $\mu$ mのコーゼライト粉末Aに対して、コロイダルシリカを固形分で10%、前記コーゼライト粉末とコロイダルシリカ100質量部に対して、メチルセルローズを1.2%の割合で調合し、水を加えて混練を行い、粘度15000cPとしたコート材を、前記外周部に凹溝を有するハニカム本体の外周部に塗布した。そして塗布直後に40℃の乾燥炉に投入し24時間乾燥したのち、70℃の乾燥炉で12時間乾燥させ、その後450℃まで加熱して、凹溝と外壁部が一体化された比較例2セラミックハニカム構造体を得た。

この比較例1及び2のセラミックハニカム構造体に対して実施例1と同様に、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度の測定を行った結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		耐熱衝撃 温度 (℃)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ 種類	添加量 (質量部)	粘度 (cP)		形態(空隙部長さ合計) (図6)	ハニカム構造体全長		
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	650	—
比較例2	コーゼ ライトA	コロイダ ルシリカ	10	15000	40℃24時間 70℃12時間	無し	—	400	2.5

【0031】

外壁部を形成していない比較例1のセラミックハニカム構造体は、隔壁と外壁部の熱膨張差の問題は発生しないが、650℃を超える熱衝撃を加えると、外径265.7mm、全長300mmという大型の構造体であることから中心部と表面間の温度差による熱応力により、隔壁にクラックが入るようになり、耐熱衝撃

温度は650℃であった。この比較例1のセラミックハニカム構造体については、外壁部がないことから、外周部にゴムを密着させることが困難なためアイソスタティック強度は求めることは出来なかったが、外壁部が形成されていないハニカム構造体は、金属容器内に把持部材を使って、収納、保持することが実質的に不可能になることから、触媒担体や微粒子補修用フィルタとして使用することはできないという課題を抱えている。

また、比較例2のセラミックハニカム構造体は、コート材の粘度を15000cPに調整して塗布したことから、外壁部を構成する部材は凹溝の角隅部にまで充填されており、コート材の最初の乾燥が40℃の低温であったため、外壁部の外表面に開口した空隙部は発生せず、図3に示す形態となった。従って、凹溝を構成する隔壁と外壁部が強固に固着一体化されており、アイソスタティック強度は実施例1で示された本発明例1～6のセラミックハニカム構造体に比べて高くなったが、外壁部の外表面に開口した空隙部からなる熱衝撃応力開放部を有していないため、耐熱衝撃温度は400℃となり、実施例1で示した、本発明例1～6のセラミックハニカム構造体に比べ、耐熱衝撃性に劣ることがわかった。

#### 【0032】

##### (実施例2)

実施例1と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmのセラミックハニカム本体を準備した。

一方、コート材として、平均粒径20 $\mu$ mのコーゼライト粉末Bに対して、コロイダルシリカを固形分で10%、これにメチルセルロース、水を適量加えて混練を行い、粘度25000～67000cPのコート材を準備した。次いで、前記準備した外周面に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、40℃で24時間乾燥したのち、70℃で12時間乾燥させた。この最初の乾燥温度が低かったため、実施例1に示した外壁部の外表面に開口した空隙部は発生していない。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mm、本発明例7～11の

セラミックハニカム構造体を得た。

その後、本発明例 7～11 のセラミックハニカム構造体に対して、実施例 1 と同様に、耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の試験を行った。更に、耐熱衝撃温度が測定終了したハニカム構造体を軸方向に 3 当分に切断し、切断面での凹溝に充填され形成された外壁部形態の観察を行い、全凹溝のうち外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の個数割合をカウントした。

試験結果を、表 3 に示す。

【0033】

【表 3】

試験NO.	コート材				乾燥条件	空隙を有する凹溝 個数割合	耐熱衝撃 温度	アイソ スタティック 強度
	骨材	無機バインダー 種類	添加量 (質量部)	粘度 (cP)				
本発明例 7	コーージェ ライトB	コロイダルシリカ	10	25000	40℃24時間 70℃12時間	2	475	2.5
本発明例 8	コーージェ ライトB	コロイダルシリカ	10	28000	40℃24時間 70℃12時間	7	525	2.5
本発明例 9	コーージェ ライトB	コロイダルシリカ	10	50000	40℃24時間 70℃12時間	49	575	2.3
本発明例 10	コーージェ ライトB	コロイダルシリカ	10	62000	40℃24時間 70℃12時間	90	600	1.8
本発明例 11	コーージェ ライトB	コロイダルシリカ	10	67000	40℃24時間 70℃12時間	97	600	1.5

【0034】

表 3 に示すように、本発明例 9～13 のセラミックハニカム構造体は、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝を有していることから、熱衝撃応力によるクラックが外壁部に発生しても、この空隙で熱衝撃応力が開放され、クラックの進展を防ぐことが出来ることから、空隙が無く凹溝の角隅部にまで外壁部を構成する部材が充填されている比較例 2 のセラミックハニカム構造体に比べて、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展しにくく、耐熱衝撃温度は比較例 2 のセラミックハニカム構造体に対して高くなった。一方、アイソスタティック強度は、軸方向に伸びた凹溝に外壁部を構成する部材が充填されており、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有しているものの、実用上問題ない 1 MPa 以上が得られた。

また、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の全凹溝に対する個数割合が大きい方が、耐熱衝撃温度の高くなることが確認され、凹溝の全凹溝

に対する個数割合が5%以上あると、耐熱衝撃温度を高める効果の大きくなることも確認された。

### 【0035】

#### (実施例3)

実施例1と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmのハニカム構造体本体を準備した。コート材は実施例1と同様に、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のコーゼライト粉末Aに対して、コロイダルシリカを固形分で10%、前記コーゼライト粉末とコロイダルシリカ100質量部に対して、メチルセルロースを1.2%の割合で調合し、水を加えて混練を行うことにより、粘度52000cPのコート材を準備した。次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表4に示すように、70℃或いは100℃に加熱した乾燥炉に投入し、急熱を加え、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmの本発明例12及び13のセラミックハニカム構造体を得た。

また、実施例1と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmのハニカム構造体本体を準備した。コート材は、平均粒径 $15\mu\text{m}$ の非晶質シリカ粉末Aに対して、コロイダルシリカを固形分で70%、前記非晶質シリカ粉末とコロイダルシリカ100質量部に対して、メチルセルロースを1.2%の割合で調合し、水を加えて混練を行うことにより、粘度45000cPのコート材を準備した。次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表4に示すように、70℃或いは100℃に加熱した乾燥炉に投入し、急熱を加え、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmの本発明例14及び15のセラミックハニカム構造体を得た。これら本発明例12～15のセラミックハニカム構造体の外表面に開口した空隙部の形態、セラミッ

クハニカム構造体 1 ケ中に存在していた外表面に開口した空隙部の（空隙部長さの合計）／（ハニカム構造体全長）、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の全凹溝に対する個数割合は表 4 の通りであった。

その後、作成した本発明例 12～15 のセラミックハニカム構造体に対して、実施例 1 と同様に、耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の試験を行った。試験結果を、表 4 に示す。

【0036】

【表 4】

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		空隙を有する凹溝の割合 (%)	耐熱衝撃温度 (°C)	アイソスタティック強度 (MPa)
	骨材	無機バインダの種類	添加量 (質量部)	粘度 (cP)		形態 (空隙部長さ合計) (mm/mm2)				
本発明例12	コーゼルライトA	コロイダルシリカ	10	52000	70°C12時間	(a)	1.9	50	650	1.8
本発明例13	コーゼルライトA	コロイダルシリカ	10	52000	100°C12時間	(b)	4.8	50	650	1.9
本発明例14	シリカ	コロイダルシリカ	7	45000	70°C12時間	(a)	1.7	42	625	2.0
本発明例15	シリカ	コロイダルシリカ	7	45000	100°C12時間	(b)	4.2	42	625	2.2

【0037】

表 4 に示すように、本発明例 12～15 のセラミックハニカム構造体は、外壁部に外表面に開口した空隙部を有しており、且つ外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝を有していることから、この外表面の空隙部及び、外壁部を構成する部材と凹溝の間の空隙が熱衝撃による応力を開放することによって、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展することを防ぐことが出来るため、耐熱衝撃温度は、比較例 2 のセラミックハニカム構造体の 400°C に比べて高くなった。しかも、外表面の空隙部及び、外壁部を構成する部材と凹溝の間の空隙の二種類の応力開放部を有していることから、本発明例 1～6 及び本発明例 9～13 のハニカム構造体に比べても、耐熱衝撃温度は高くなった。一方、アイソスタティック強度は、軸方向に伸びた凹溝にコート材が充填されていることから実用上問題ない 1 MPa 以上が得られた。

【0038】

以上はセラミックハニカム焼成体の周縁部を加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、ハニカム構造体の外周面に外壁部を形成する製造工程例で説明



したが、本発明の作用効果からすれば、セラミックハニカム乾燥体の周縁部を加工除去した後、焼成をすることにより、外周面に凹溝を有するハニカム構造体の外周面に外壁部を形成する製造方法、或いはセラミックハニカム乾燥体の周縁部を加工除去した後、外周面の凹溝に外壁部を形成するコート材を塗布後、ハニカム乾燥体と外壁部を同時に焼成する製造方法を採用しても同様の効果が得られることは言うまでもない。

### 【0039】

#### 【発明の効果】

以上、説明のとおり、本発明のセラミックハニカム構造体によれば、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を有する外壁部を形成させたセラミックハニカム構造体において、前記外壁部表面の空隙部、或いは、前記凹溝と外壁部を構成する部材との間に形成された空隙といった応力開放部を少なくとも有することから、熱衝撃が作用しても、熱衝撃による応力が上記応力開放部で開放され、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展することを防ぐことにより、隔壁にクラックが入ることによって、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、特に微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通してしまうため、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

ハニカム構造体の斜視図である。

##### 【図2】

本発明に用いられるセラミックハニカム本体の一例を示す、外部に開口して軸方向に延びる凹溝の拡大図である。

##### 【図3】

図2に示されるセラミックハニカム本体の凹溝に外壁部が設けられた状態を示す従来技術の説明図である。

## 【図 4】

図 2 に示されるセラミックハニカム本体の凹溝に外壁部が設けられた状態を示す本発明の説明図である。

## 【図 5】

本発明のセラミックハニカム構造体の外壁部に形成された空隙部を外表面から観察した走査型顕微鏡写真である。

## 【図 6】

本発明の外壁部に空隙部を有するセラミックハニカム構造体の空隙部の形態を示す説明図である。

## 【図 7】

図 2 に示されるセラミックハニカム本体の凹溝に外壁部が設けられた状態を示す本発明の説明図である。

## 【図 8】

図 7 に示されるセラミックハニカム本体の凹溝に外壁部が設けられた状態を示す図面において、外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙を示す図である。

## 【符号の説明】

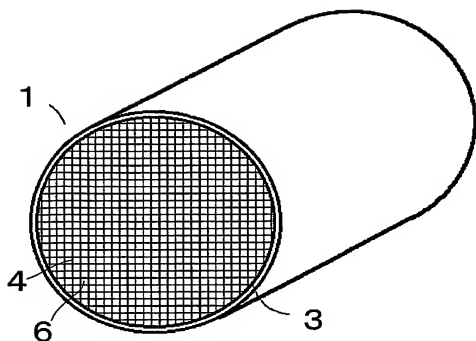
- 1 : ハニカム構造体
- 3 : 外周壁
- 4 : 隔壁
- 6 ; セル
- 12 : 凹溝
- 14 : セラミックハニカム本体
- 16 : 外壁部
- 18 : セラミックハニカム構造体
- 21 : 外壁部の外表面に形成された空隙部
- 22 ; 外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙
- 51、54 ; 凹溝を構成する隔壁の端部
- 52、53 ; 凹溝を構成する隔壁の交点

55、56、57、58；凹溝断面における外壁部を構成する部材と隔壁の交点

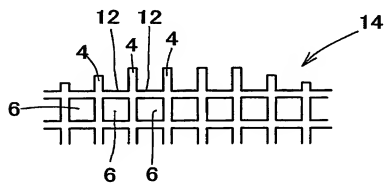
【書類名】

図面

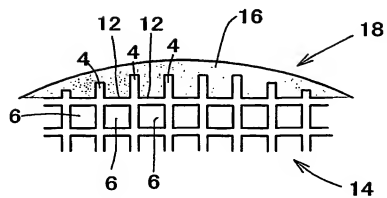
【図 1】



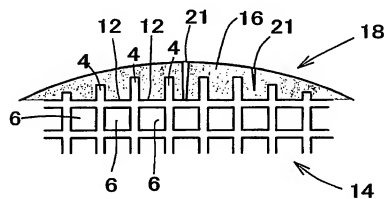
【図 2】



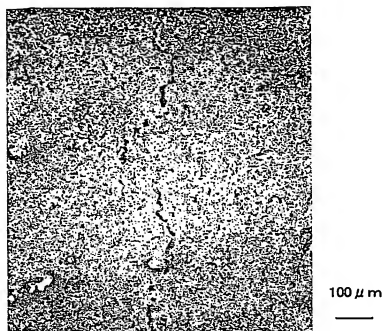
【図 3】



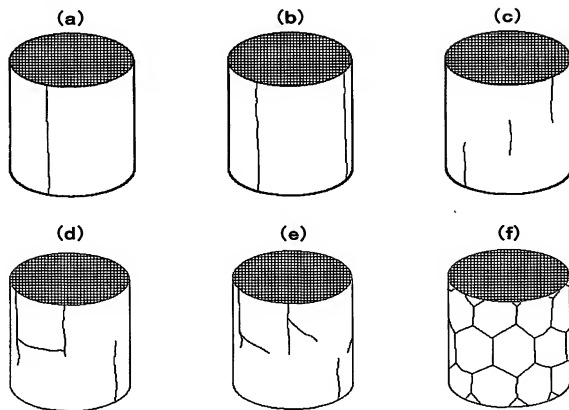
【図 4】



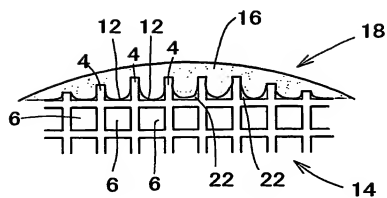
【図 5】



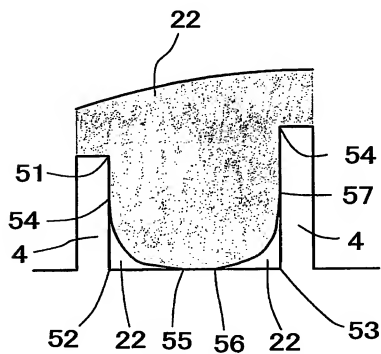
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、凹溝を充填して外表面を有する外壁部を形成させたセラミックハニカム構造体において、熱衝撃が発生しても、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展しにくくした、耐熱衝撃性、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体を提供することにある。

【解決手段】 外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を有する外壁部を形成させたセラミックハニカム構造体において、前記外壁部表面の空隙部、或いは、前記凹溝と外壁部を構成する部材との間に形成された応力開放部を少なくとも有することによって、熱衝撃が作用しても、上記応力開放部で熱衝撃による応力を開放し、隔壁にクラックが生じにくくしたセラミックハニカム構造体。

【選択図】 図1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-326852
受付番号	50201699349
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月12日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成14年11月11日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-326852

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000005083]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名

日立金属株式会社

2. 変更年月日

1999年 8月16日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏 名

日立金属株式会社